

17. 食品凍結乾燥の基礎知識と実用技術への展開（1） 食品分野における凍結乾燥技術の歴史と利用の動向

上西 浩史* Koji KAMINISHI 相良 泰行* Yasuyuki SAGARA

1. はじめに

食品を乾燥する本来の目的は、対象とする食品の水分を除去することにより輸送性を高めると同時に、水分活性を低下させることにより微生物の増殖を抑え、長期貯蔵を可能とすることにある。これらの機能に加えて、近年、乾燥食品に対する消費者のニーズが高まり、とりわけ簡単な調理により味、風味（フレーバー）、栄養価およびテクスチャなどを良好に復元できる製品を求める声が高まっている。しかし、従来の熱風乾燥法では、一般的に材料が高温度環境に晒されるため、熱変性を生じやすく、被乾燥食材の品質が乾燥前後で著しく変化してしまう。さらに、乾燥工程中、材料中の水分が液状水の状態で材料内を移動するため、乾燥の進行に伴って材料表層部に溶質の濃縮層が形成されて、表面硬化（ケースハードニング）が生じる。このように乾燥操作により被乾燥食品の状態や品質は変化するため、最終製品の復元性は乏しいものとなる。したがって、従来の乾燥法は乾燥製品の状態や品質の変化を利用した加工食品の製造法として用いることが多い。

他方、凍結乾燥法は凍結状態の材料から氷を昇華させて水分を除去するプロセスであり、全乾燥期間に渡って材料中の水分は液状水の状態で材料内を移動することができない。このため、材料表面における溶質の濃縮は生じにくく、また、従来の乾燥法に比べて低温度条件で乾燥させるので材料の熱変性や化学変化が抑制される。さらに、最終製品が多孔質構造となるため、加水による復元性および溶解性がほかの乾燥法に比べて優れており、容易に喫食可能な状態に復元することができる。これらの特徴から、凍結乾燥法は従来の乾燥法に代わる理想的方法であると考えられており、食品のみならず医薬品など多岐の産業分野で利用されている。

しかしながら、原理的には可能であると考えられる理想的な条件を実現するためには技術的に克服すべき課題も多々残されており、商業ベース域に達した食品の種類は豊富とはいえない現状である。さらに、凍結乾燥は消

費エネルギーや設備投資の面でハイコストな技術であり、市場価格もほかの乾燥製品と比べて割高となっている。したがって、現段階では薄利多売が見込まれる食品類に限って適用されている状況にあり、凍結乾燥法は在来の乾燥法に全面的に取って代わるものではなく、それらと競合しながら徐々にその適用範囲を拡大していくものと考えられる。

本講座では、食品業界分野における凍結乾燥技術の利用状況、実用装置とその制御方法および近年の研究成果について紹介する。今月号以降に1) 凍結乾燥技術に関する歴史と利用の動向、2) 最適凍結乾燥サイクルの設計に必要な凍結乾燥特性データの計測システムおよび3) 乾燥速度の予測に不可欠である乾燥層の熱伝導率と水蒸気透過係数を推算するモデルと計測例について説明する。

2. 凍結乾燥の原理と凍結乾燥食品の特徴

2.1 食品凍結乾燥の原理

凍結乾燥は、食品中に含まれる水分を氷結晶化し、それを真空条件下において、昇華により水蒸気に変えて除去し、固形成分のみを残して乾燥品を得るプロセスである。この原理を説明するために、図1に純水の三重点近傍における相図を示す¹⁾。大気圧下の熱風乾燥法における材料内の水分の相変化は図のP₁からP₂へのプロセスで示され、材料内部の水分は氷-液状水-水蒸気と相変化しつつ材料内を流動する。

これに対し昇華現象は図中のQ₁からQ₂へのプロセスで示され、水分の固相から気相への相変化は三重点以下の圧力条件下で昇華潜熱を供給することによって生じる。実際の乾燥挙動を説明するために、溶液系および固形材料を凍結乾燥した際の典型的な昇華面の後退状況を図2に示す²⁾。通常、昇華潜熱は材料表面へ輻射、底面

*東京大学 大学院農学生命科学研究科 農学国際専攻

Dept. of Global Agricultural Sciences, Graduate School of Life and Agricultural Sciences, The University of Tokyo
原稿受理 2004年6月11日

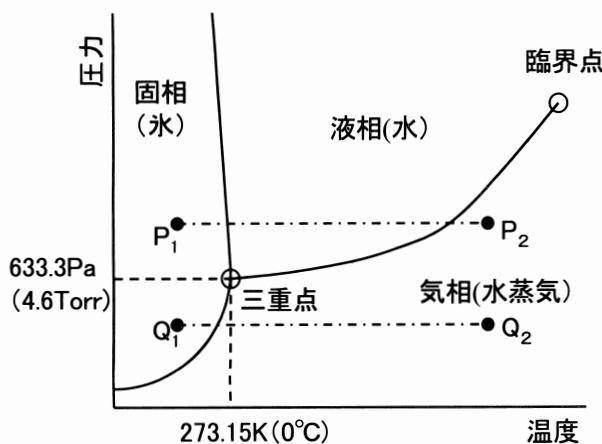


図1 純水の三重点近傍における相図

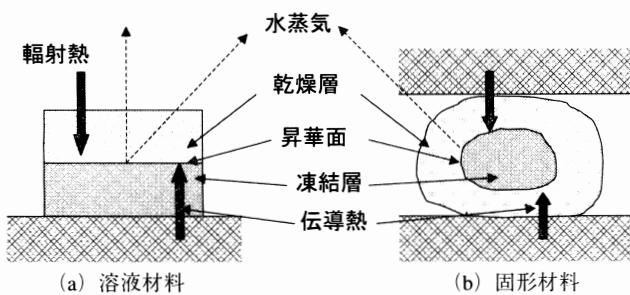


図2 凍結乾燥プロセスにおける昇華面の後退

の加熱棚から伝導によって供給され、それぞれ乾燥層と凍結層を通って昇華面で潜熱として消費される。昇華面で発生した水蒸気は乾燥層を経て材料外部に設けられたコールドトラップ面で凝結する。また、この過程で乾燥層では残留水分の乾燥も進み、最終的に凍結層が消滅し所望の含水率が得られた時点で乾燥を終了する。

凍結乾燥機構の特徴は前述したように、全乾燥過程を通じて材料内の水分が昇華により水蒸気として除去され、液状水の状態で材料内を移動しない点にある。水蒸気は液状水に比べて材料内成分の運搬能力が低いために、大部分の成分が材料内に残留し、凍結層の存在が材料の変形を防止する。さらに、乾燥プロセスにおいて比較的低温で加熱するため、色彩と成分の熱的変性が抑制される。すなわち、揮発成分を含む可溶性成分の散逸および色彩変化の防止が可能である¹⁾。

2.2 凍結乾燥食品の特徴

凍結乾燥製品は、既に述べたように、多孔質構造であるため復元性・溶解性に優れ、色調や香り、味、ビタミン類の成分も良好に保持されており、また低水分のため長期保存が可能であるなどの特徴を有する。その反面、吸湿性が強い、酸化しやすい、組織が脆いなどの欠点もあるため、使用する包装材の強化、真空包装、窒素置換、脱酸素剤の封入などの処置を必要とし、付加部分のコストが多い³⁾。日本国内における凍結乾燥食品はインスタ

ントコーヒーを始め、即席麺の具材や調味素材、スープ、お茶漬け、ふりかけの素材の成分となる一次加工品、あるいはベビーフード、みそ汁などの調理済食品を凍結乾燥した成型加工食品など、その種類は多岐に及んでいる²⁾。

3. 食品を対象とする凍結乾燥法の歴史

Leslie (1811)⁴⁾ が真空容器中において氷は昇華し、同容器内の硫酸に吸収されることを報告した後、Wollaston (1813)⁵⁾ は減圧下で物質は凍結し、昇華した水分は低温表面へ再凝縮させることにより除去できるという凍結乾燥の基本原理を発見した。文献上、最初に凍結乾燥法を利用した事例は、Altmann (1890)⁶⁾ が組織学研究の中で、生物組織の標本を作成する実験過程で用いたものである。彼が提唱した凍結乾燥法は、ロータリーポンプにより減圧されたデシケータ内に試料を配置し、発生する水蒸気を吸水剤である硫酸を用いて吸収するといった簡易的なものであった。19世紀に入ると、凍結乾燥技術はShacknell (1909)⁷⁾ を始めとする細菌・血清学者により、免疫血清、ウィルスおよび細菌類の保存法として用いられたが、もっぱら医学・薬学分野における実験手段としての利用に留まっていた。その一方で、凍結乾燥装置について改良が進められ、特に大規模の装置の設計および試作が相次いで実施された。

凍結乾燥法が食品材料に対して適用されるようになったのは、第2次世界大戦後、Flosdorf (1949)⁸⁾ が彼の著書の中で、当該乾燥法の食品加工技術としての有用性を示唆したことに端を発する。この報告以降、凍結乾燥食品に関する基礎的研究が積極的に実施され、Stokes社(米)やAtlas社(デンマーク)が凍結乾燥用パイロットプラントの試作に着手し始めたことも相まって、欧米で工業化が推進されるようになった。凍結乾燥法が食品分野で本格的に利用され始めたのは、英國Aberdeenの農務省研究所が1961年に“*The Accelerated Freeze Drying (AFD) Method of Food Preservation*⁹⁾”を発刊公表してからであり、その後、凍結乾燥法の用途は軍需用食、キャンプ用携帯・保存食品、あるいは宇宙食などの特殊な利用目的から、一般消費者を対象とする製品の製造法として次第に移行していった。

一方、日本では1938年に国内で初めて凍結乾燥を利用して菌種保存に成功し、その翌年多岐管型凍結乾燥装置を用いて乾燥血漿の生産が行われた。また、戦時中にBCGワクチンとペニシリンの凍結乾燥法が確立され、1947年にはペニシリンバイアル医薬用凍結乾燥装置が完成された。国内で食品材料に凍結乾燥法を初めて導入したのは、百瀬ら(1961)¹⁰⁾ が食品用大容量凍結乾燥装置を開発し、凍結乾燥みそ汁の量産化に成功した時点です

ある。それまで医薬品製造のみに用いられた技術を、安価な食品を生産するための技術に変換させたことは、その後の凍結乾燥食品の普及と発展において大いに貢献した。

凍結乾燥食品の製造が開始された当初、その需要は小規模であったが、凍結乾燥インスタントコーヒーが日本に輸入され始めたことを契機に、フリーズドライという言葉は次第に国内に知れわたるようになった。嗜好性が高く、品質として香りが重要視されるコーヒーにとって、凍結乾燥法は理想的な乾燥技術であり、1960年代後期から国内でも凍結乾燥コーヒー量産化を実施するための実用プラントが建設され、本格的に稼動し始めた。なお現在でも、国内外ともにインスタントコーヒーは凍結乾燥食品の中で最大の生産量を誇っている。

その後、カップ麺の具材の製造に凍結乾燥が導入されるようになったことにより、凍結乾燥食品市場は加速度的に拓けていき、凍結乾燥食品の高品質性、長期保存性および良好な復元性に対する世間の認識が深まるとともに、国内設備の普及に繋がった。図3は1980年から1999年までの凍結乾燥食品の生産規模の推移を示しており¹¹⁾、1980年代後半以降はたまごスープ、おかゆ類、ミソやメニュー化された調理済凍結乾燥食品などの成形加工食品の登場により凍結乾燥設備の生産量は増加し、現在は棚面積にして約22,000m²の規模で横ばい状態である。また表1が示すように、1999年における主要凍結乾燥食品の国内生産量は7,570t+3億1000万食である¹¹⁾。しかし、中国、台湾、タイなどからの輸入品を加味すると、国内における凍結乾燥食品の需要量はこれらの値を遥かに上回っていると考えられる¹¹⁾。今後、食品の多様化・即席化・高品質化に対する要求が一層高まっていく今日にあって、凍結乾燥食品の需要市場およびその生産設備の規模はさらに拡大していくものと予想される。

4. 凍結乾燥食品の製造プロセス

4.1 プロセスフローの概要

図4に凍結乾燥食品の一般的な製造フローを示す¹²⁾。まず、原料は品質の保全および改善という観点から前処理を施され、これを凍結させて、食品中の水を氷結晶へ相変化させる。凍結方式には、乾燥室（真空室）に材料を入れた状態で減圧させ、材料中の水分を蒸発させて気化熱を奪うことにより凍結させる「自己凍結」と、乾燥工程の前処理で独立した凍結庫によって行う「予備凍結」があり、実際の凍結乾燥プラントでは予備凍結が多用されている。

次に、凍結が完了した材料は乾燥室に搬入され、この

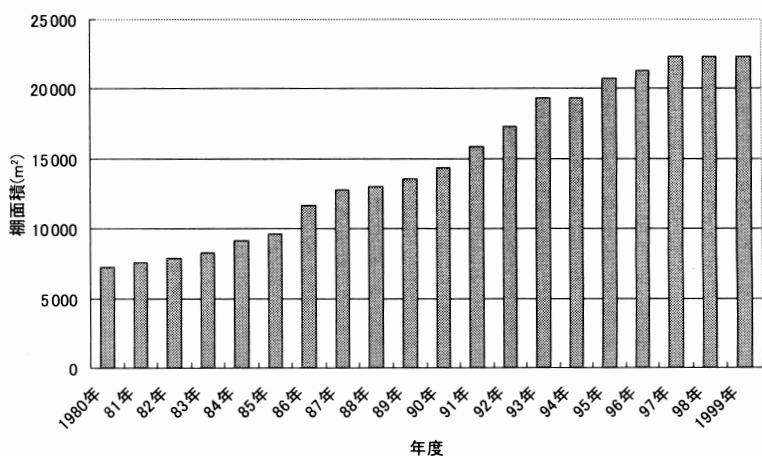


図3 日本国内の凍結乾燥食品の生産規模の推移

表1 1999年度主要製品生産量（FD乾燥ベース 推定値）

FDエビ・魚介類製品	500t
FD牛肉製品（パウダー含む）	170t
FD豚肉・鶏肉類	2,000t
FD野菜製品	600t
FD粉末味噌汁製品	2,000t
FDコーン製品	200t
FD山いも製品	500t
FDいちご・果実製品	200t
FD梅干製品	400t
FD茶漬け製品	900t
FD成型加工品	3億1000万食
合計	7,570t+3億1000万食

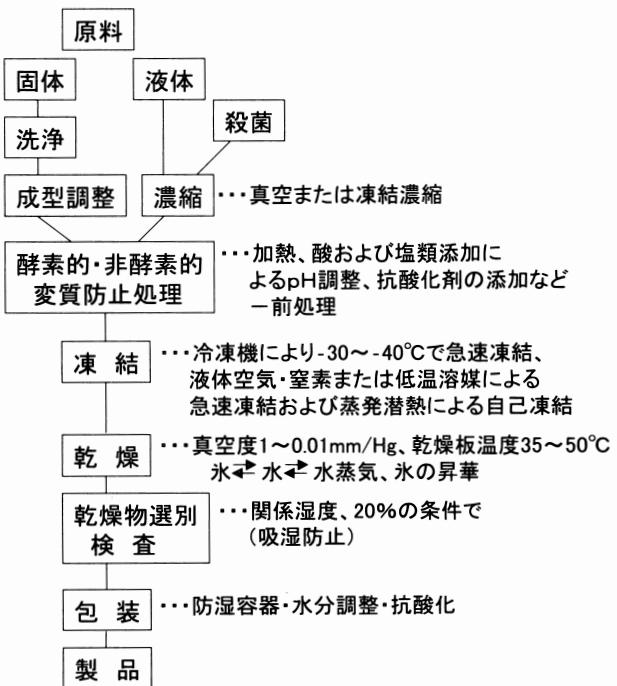


図4 凍結乾燥工程フロー

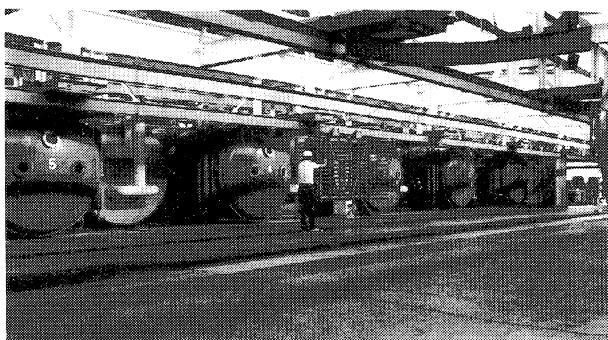


図5 モノレール・キャリッジ方式

乾燥室を15～130 Pa程度まで減圧し、加熱棚などから伝導および輻射によって供給される熱により材料内の氷結晶を昇華して乾燥させる。この際、凍結した材料の温度が上昇して融解するのを防ぐため、予備凍結後、材料を迅速に乾燥室へ移動し、短時間のうちに真空下に置いて乾燥工程に進む必要がある。さらに、凍結乾燥後の製品は酸化・吸湿を防ぐために包装処理を施されるが、前述したとおり大気圧下では吸湿しやすくなるので、速やかに包装・除湿室に移動し、保管させる必要がある。これらの要望を満足させるべく、近年、食品凍結乾燥プラントでは図5に示すような、前処理から包装・後処理までを一貫して効率良くハンドリングする「モノレール・キャリッジシステム」が開発・利用されている¹⁾。これらの各工程における処理・加工法の要点について、次項以降に説明する。

4.1.1 前処理

前処理工程におけるノウハウが、乾燥製品の付加価値を決める事にもなり、製品品質にとって重要な工程になっている。この工程には、凍結に供するまでのあらゆる処理が含まれる。野菜では、非可食部の除去、洗浄・殺菌、切断、加熱（プランチング）などがある。肉類では、調味、加熱クッキング、ほかの成分との混合、あるいは練り込みなどの処置がある。さらに、乾燥後の褐変や酸化など、製品の保存性に影響を与える各種の変化に対する防止処置も必要に応じて行う。特に、凍結乾燥製品は多孔質であり酸素と接触する面積が広く、酸化に対する抵抗性が弱く、製品によってはその防止処置が必要である。酸化防止にはビタミンE（トコフェロール）がよく使用され、その乳化水溶液への浸漬、あるいはその添加や混合を行う³⁾。

溶液系材料は多量の水分を含んでいるため、そのまま凍結乾燥させた場合には膨大な熱エネルギーを必要とする。このため、あらかじめ対象材料を濃縮し、エネルギーコストを削減する操作が行われる。濃縮法には蒸発濃縮、膜濃縮、凍結濃縮などが挙げられるが、たとえば、コーヒー抽出液は高温加熱によって蒸発濃縮させると、

香氣成分の大部分が変性・消失してしまうため、香氣成分保持の面で優れており、かつ膜濃縮より低コストである凍結濃縮が一般的に採用されている。

4.1.2 凍結工程

一般には−40～−20 °Cの冷気を強制対流させるプラスチック式、あるいはトンネル式やスパイラル式などの連続操作により凍結を行う。プラスチック式では、乾燥用トレイに食品を積載し、まとまった量にしてから凍結庫へ移行するために、庫内温度に多少の変動が生じる。スパイラル式の凍結は、比較的一定の条件下ではほぼ均一な凍結が可能であり急速凍結が得られやすい。

凍結プロセスにおいて、材料内に形成される氷結晶の形状および構造は、乾燥製品の構造、外観、見かけ比重およびフレーバー残存量などの品質に重要な影響を及ぼすことが知られている。たとえば、Flink (1975)¹³⁾ は揮発性成分である2-プロパノールを含む10%のマルトースおよびデキストラン水溶液を凍結乾燥した場合の、2-プロパノール残存量に及ぼす凍結速度の影響を報告しており、一般に香氣成分保持の面では急速凍結より緩慢凍結の方が優位であることを明らかにした。

他方、氷結晶は乾燥工程において昇華によって空隙となり、これが昇華面から発生する水蒸気の通路となるため、乾燥速度の効率にも影響を及ぼすことが知られている¹⁴⁾。また、溶液系材料では同じ濃度・空隙率でも凍結速度が速いほど細孔のサイズが小さくなるとともにその数が増加することが知られている。この場合、乾燥工程において水蒸気の通路が狭かったり、あるいは通路が塞がっている状態になり、乾燥効率の低下を招き、極端な場合には、氷結晶の存在する微小領域が局部的に飽和水蒸気圧に達し、氷が融解する現象を起こすこともある。逆に、緩慢凍結では氷晶が大きく、その数は少なくなるが、凍結の進行に伴って未凍結部分に固体物質が濃縮し、凍結させる材料の最終到達温度が低くないと膜状の濃縮液が材料表面に残り、これが後段の乾燥工程での水蒸気移動を阻害する。Rey¹⁵⁾ の研究報告によれば、これを防止するためには対象材料の共晶点温度以下まで急速凍結させた後、凍結層の融解が生じない範囲で昇温されることにより、再結晶化を促進させた後、乾燥工程に移すのが良いとされている。以上のように、凍結条件および材料の最終到達温度は材料内氷結晶の性状や構造を決定するため、後段の乾燥工程における効率や最終製品品質に間接的に影響を及ぼす重要な因子となっている。すなわち、最終製品品質を考慮し、合理的に凍結乾燥するためには、凍結条件、氷結晶構造および乾燥効率、品質保持度合いの間に介在する相互関係を把握した上で、最適な凍結操作および制御方法を検討することが必要となる。

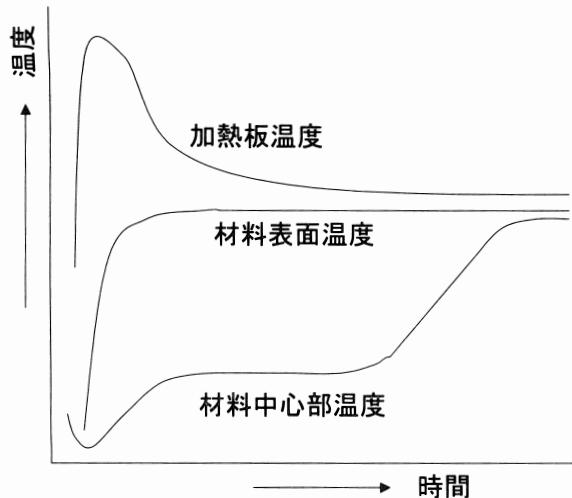


図 6 Accelerated Freeze Drying プロセスにおける加熱板および材料温度の経時変化

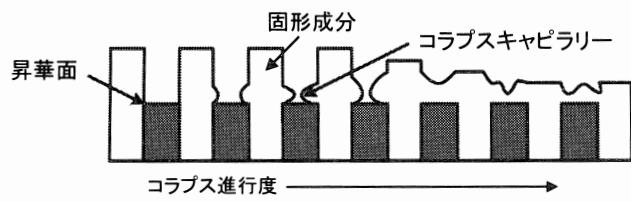


図 7 乾燥層コラプスの進行状態

表 2 凍結乾燥機の主な分類

(1) 脱水能力	小型(1 ~ 20 kg/B) 中型(100 ~ 400 kg/B) 大型(500 ~ 6 500 kg/B)	試験装置 小規模生産 工場規模
(2) 構造	コールドトラップ内臓式 コールドトラップ分離式	
(3) 処理	バッチ(回分)式	モノレール式 台車式 トレイ差込
	連続式	トレイ式 その他
(4) 収容	トレイ収容 ベルト/流動乾燥 バイヤル打錠式	
(5) その他	産業専用機	

4.1.3 乾燥工程

乾燥に要する時間は、対象材料の形状、乾燥室内の真空度および加熱棚の加熱条件などによって異なり、また上記のように前段の凍結工程における条件にも依存する。原材料費の安い食品材料では、乾燥時間の長短が製品市場価格を大きく左右させるため、AFD法を採用するなどして、乾燥時間の短縮が図られている。図 6 に AFD 法を採用した場合の、加熱板温度および材料

温度分布の典型的な経時変化を示す¹⁶⁾。この加熱方式は、乾燥サイクルの初期において相当量の熱を供給して可能な限り昇華を促進させる方法であり、経済性の観点からいかに乾燥サイクルを短くするかに主眼を置いた方法である¹⁴⁾。

乾燥工程の初期においては、発生する水蒸気量が多いが、乾燥の進行に伴って既乾燥層の拡大により昇華面への伝熱抵抗が増加するため、水蒸気発生量は徐々に減少していく。ここで、乾燥効率を重視するあまり許容温度以上で乾燥を行うと、図 7 に示すように対象材料の既乾燥層は構造が崩壊して水蒸気の通路を塞ぐ結果、十分な凍結状態を維持できなくなり、氷結晶の局部融解と蒸発による発泡を起こす「コラプス現象」が生じ、商品価値が著しく低下してしまう。コラプス現象が開始する温度をコラプス温度と称するが、この温度は材料のガラス転移温度 T_g と密接に関係しており、また T_g は材料中の未凍結水量に依存する傾向にある。このため、乾燥期間中に材料温度が T_g 以上にならないように加熱を制御する必要がある¹⁴⁾。したがって、最適加熱条件を決定する上で対象材料のガラス転移温度 T_g はきわめて重要な情報となる。

4.2 凍結乾燥機および生産コスト

一般に食品製造現場で用いられる凍結乾燥機は、図 8 に示すような内部に加熱棚を設置した「乾燥チャンバー」、乾燥チャンバー内の空気を排気する「真空排気装置」、材料に昇華熱を供給する「加熱棚」と「熱供給装置」、昇華した水蒸気を氷として再凝結させる「コールドトラップ」と「冷凍装置」、材料を搬送する「搬送装置」およびこれらの制御装置から構成されている。装置の仕様は表 2 に示す項目により大別されており¹¹⁾、特に脱水能力に関して K 社メーカー カタログを参照すると、1 ~ 22 kg/Batch の試験研究用から 500 ~ 6 500 kg/Batch クラスの大規模生産用まで設備規模は広範囲に渡る。このように、凍結乾燥機は構成機器が多いため、ほかの乾燥装置と比較して設備投資が高額となり、また同じ処理能力で

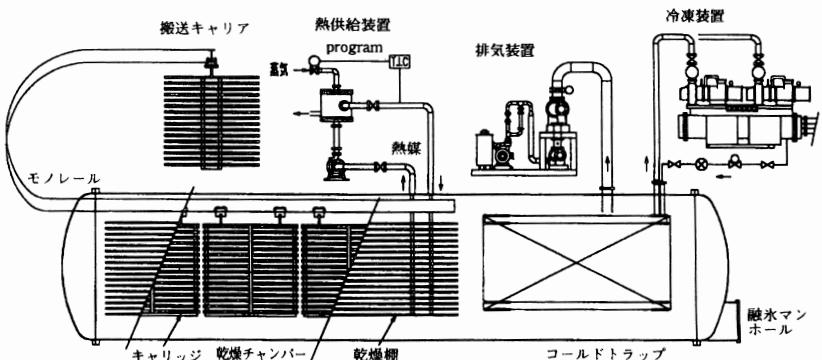


図 8 食品用凍結乾燥機の構成図

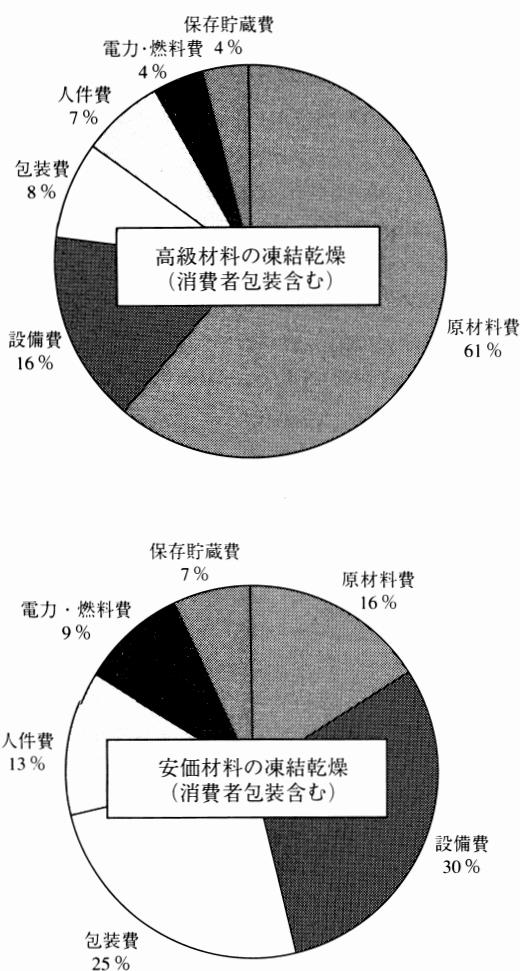


図9 凍結乾燥食品の製造コストの内訳

も設備の材質、棚冷却の有無、コールドトラップ温度など、仕様の相違により投資額は大きく異なる。さらに、近年国内ではHACCPシステムを導入する凍結乾燥プラントが増えており、当該システムの導入に伴う設備改善、計測装置や付帯機器の増設などの対応が必要とされ、さらに高コスト化している。図9は凍結乾燥食品の生産コスト内訳を示しており、設備費用がほかの経費に比較して高く、特に安価な原材料を用いる場合は必要経費の3割を占めている¹⁷⁾。

他方、図10に示す消費エネルギーの内訳¹⁷⁾によれば、乾燥工程における加熱操作が凍結乾燥の単位操作中でもっとも多く多くのエネルギーを必要とする。図9を見るかぎり、総エネルギーコストは生産コストの1割以下であり、ほかの項目と比較して相対的に製品価格に及ぼす影響は小さい。しかし、表3に示す各乾燥工程における全エネルギー所要量¹⁸⁾からわかるように、その絶対量は、ほかの乾燥法よりも圧倒的に大量のエネルギーを消費している。したがって、食品乾燥分野で凍結乾燥がシェアを拡大していくためには、経済的視点から考えて、熱効率の改善、乾燥時間の短縮、真空度の見直し、コールドト

表3 乾燥工程における全エネルギー所要量

	(1) 1kg脱水するのに 要するエネルギー	(2) 乾燥製品に行く エネルギー	(3) 理想的な乾燥機で必要 とするエネルギー
熱風乾燥 @ 200°F	585	2	2
@ 400°F	591	4	4
ドラム乾燥	612	6	6
凍結乾燥	1116	6	6

単位: kcal/kg 脱水

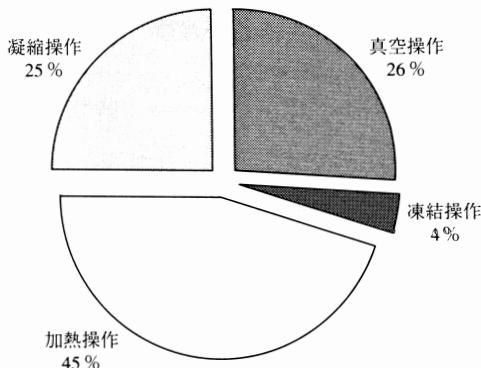


図10 生産エネルギーコストの内訳

ラップの能力改善および熱エネルギー回収方法などを検討して省エネルギー、省機器を推進していくことが不可欠である。

5. 凍結乾燥法における技術革新

凍結乾燥における技術開発に関する研究は近年、加熱方式の改良を始めとして精力的に取り組まれてきている。具体例として、マイクロ波加熱法¹⁹⁾、シリカゲルなどの乾燥剤の代替使用によるコールドトラップ稼働時間の短縮²⁰⁾および大気圧下における流動床凍結乾燥(Fluidized atmospheric freeze-drying)²¹⁾などが挙げられ、これらの技術は凍結乾燥分野の研究対象として、にわかに注目を集めてきている。しかしながら、いずれの技術も大幅なコスト削減が期待される反面、品質への影響が懸念されるなど、技術的な課題も少なからず残されていることから、一長一短的な性質を帯びたものであるといえる。ただし、上記技術の有益性を考慮すると、早期の実用化と普及が望まれるところであるが、これを実現するための基礎および応用研究例が数少ない現状にある。近年における消費者の一般的高級志向化と凍結乾燥食品の高品質・利便性とが相まって凍結乾燥技術に対するニーズが高まっている中にあって、凍結乾燥技術の向上・発展は今後さらに期待され、これを推進する基礎および応用研究が产学両分野で活性化されることが期待される。

文 献

- 1) 技術情報協会：「凍結乾燥技術」 pp.1-12, pp.70-93 および pp.173-219, 東京 (2001).
- 2) 相良泰行：低温生物工学会誌, **48** (1), 31 (2002).
- 3) 日本冷凍協会：「冷凍空調便覧 新版第5版 5巻 食品・生物・医学編」, (1993).
- 4) Leslie, J. : Ann.Chim.Phys., **78**, 177 (1811).
- 5) Wollaston, W. H : Trans. R. Soc., **103**, 71 (1813).
- 6) F. Altmann : Die Elementarorganismen und ihre Beziehungen zur den Zellen. Leipzig (1890).
- 7) L. F. Schacknell : Am. J. Physiol., **24**, 325 (1909).
- 8) E. W. Flosdorf : "Freeze-Drying (Drying by Sublimation)", Reinhold Publ. Corp., New York (1949).
- 9) Ministry of Agriculture, Fisheries and Food : Accelerated Freeze Drying Method of Food Preservation (1961).
- 10) 百瀬孝夫：食品機械装置, **27**, 48 (1973).
- 11) 日本食糧新聞, 2000年6月19日号, p.8 (2000).
- 12) 木村進：冷凍, **56** (650), 1079 (1981).
- 13) Flink, J. M. : "Freeze Drying and Advanced Food Technology" (edited by S. A. Goldblith, L. Rey, and W. W. Rothway), pp.351-372, Academic Press, London (1975).
- 14) 佐久間利男：冷凍, **56** (650), 1086 (1981).
- 15) L. R. Rey : Ann. New York Acad. Sci., **85**, Art2, 510 (1960).
- 16) 三宅卓一：食品工業, **15** (4), 57 (1972).
- 17) C. Ratti : J. Food Eng., **49**, 311 (2001).
- 18) Flink, J. M. : Food Tech., **31** (3), 77 (1977).
- 19) Rosenberg, U., and B_gl, W. : Food Tech., **41** (6), 85 (1987).
- 20) Bell, G. A. and Mellor, J. D. : Food Australia, **42** (5), 226 (1990).
- 21) Wolff, E., and Gilbert, H. : Drying Tech., **8** (2), 405 (1990).
- 22) 根井外喜男：冷凍, **56** (650), 994 (1981).